

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000084359
PUBLICATION DATE : 28-03-00

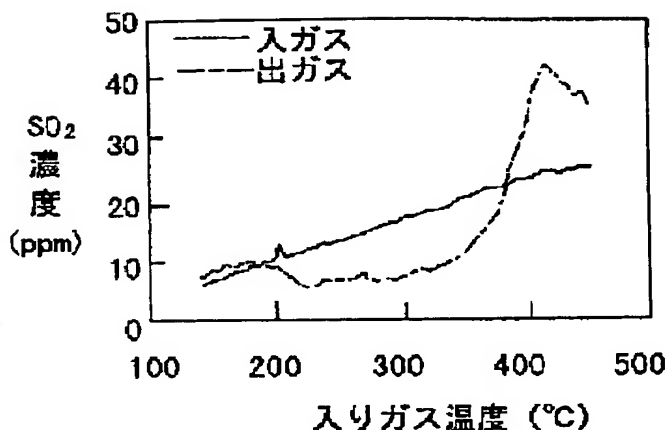
APPLICATION DATE : 17-09-98
APPLICATION NUMBER : 10263166

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC;

INVENTOR : SAKAKIBARA YUJI;

INT.CL. : B01D 53/86 B01D 53/94 F01N 3/08
F01N 3/20

TITLE : REDUCTION OF SULFATE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the discharge of a sulfate component (granular material) even at low temp. area.

SOLUTION: A reducing agent is supplied to waste gas and the waste gas is brought into contact with an SO_x catalytic reducing catalyst consisting essentially of a transition element to partially oxidize at least the reducing agent to partially oxidized hydrocarbon, and also the sulfate component in the waste gas is reduced and purified with the partially oxidized hydrocarbon. The partially oxidized hydrocarbon is very high in reaction activity and selectively reduces the sulfate component by reacting with the sulfate component in the waste gas. Therefore, the sulfate component is suppressed from being discharged as granular material since the sulfate component is efficiently reduced and discharged as SO₂.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-84359

(P2000-84359A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 D 53/36	Z A B D 3 G 0 9 1
53/94		F 0 1 N 3/08	A 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/08			Z
		3/20	Z
3/20		B 0 1 D 53/36	1 0 3 C
		審査請求 未請求 請求項の数1	O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-263166

(22) 出願日 平成10年9月17日 (1998.9.17)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 辻 龍介

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 高田 保夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

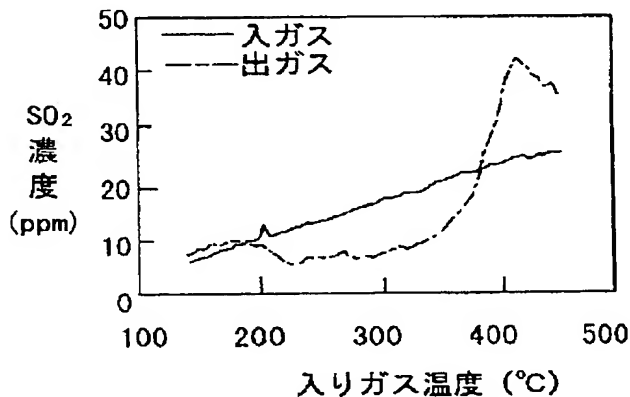
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サルフェートの還元方法

(57) 【要約】

【課題】 低温域においてもサルフェート成分（粒子状物質）の排出を抑制する。

【解決手段】 排ガス中に還元剤を供給し、排ガスを遷移元素を主成分とする SO_x 接触還元触媒と接触させ少なくとも還元剤を部分酸化して部分酸化炭化水素とするとともに、部分酸化炭化水素により排ガス中のサルフェート成分を還元浄化する。部分酸化炭化水素はきわめて反応活性が高く、排ガス中のサルフェート成分と反応してサルフェート成分を選択的に還元する。したがってサルフェート成分は効率よく還元されて SO_2 となって排出されるので、サルフェート成分が粒子状物質となって排出されるのが抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化成分が被酸化成分より化学等量的に過剰な排ガス中のサルフェート成分を還元浄化するサルフェートの還元方法であって、排ガス中に還元剤を供給し、該排ガスを遷移元素を主成分とする SO_x 接触還元触媒と接触させ少なくとも該還元剤を部分酸化して部分酸化炭化水素とするとともに、該部分酸化炭化水素により該排ガス中のサルフェート成分を還元浄化することを特徴とするサルフェートの還元方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン、リーンバーンエンジンなどから排出される酸素過剰の排ガス中のサルフェート成分を効率よく還元浄化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス中には、燃料中の硫黄成分の燃焼により生じた SO_2 が含まれている。この SO_2 は、そのまま排出されれば問題ないが、排ガス浄化用触媒との接触により酸化されて亜硫酸イオンや硫酸イオンが生成する場合があります、この場合サルフェート成分として排出される。ディーゼルエンジンからの排ガスでは、サルフェート成分は粒子状物質（パティキュレート）として扱われ、粒子状物質の排出量は少ないほど望ましいので、サルフェート成分が極力排出されないように工夫する必要がある。

【0003】 そこで特開平10-015350号公報には、ディーゼルエンジンの排ガス流路の上流側に酸化触媒を配置し、その下流側にサルフェート吸蔵還元触媒を配置した触媒装置が開示されている。この触媒装置によれば、排ガスは先ず酸化触媒と接触し、排ガス中のHC、CO及びSOF(Soluble Organic Fraction)が酸化浄化される。このとき SO_2 も酸化されてサルフェート成分が生成する。

【0004】 排ガス中に元々存在するサルフェート成分あるいは酸化触媒で生成したサルフェート成分は、下流側のサルフェート吸蔵還元触媒に硫酸塩として吸蔵される。そして生成した硫酸塩は分解しやすいため、排ガス温度で容易に分解し SO_2 に還元されて排出される。それとともに、サルフェート吸蔵還元触媒のサルフェート吸蔵還元能が再生する。したがってサルフェート成分の排出を長期間にわたって抑制することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが特開平10-015350号公報に開示された技術では、サルフェート吸蔵還元触媒による硫酸塩の還元は、硫酸塩の分解温度のみに依存している。この反応は比較的低温でも生じるものの、高温ほど活性が高く低温ほど活性が低いという温度依存性が存在するので、低温域においては硫酸塩の分解が不十分となる。そのため低温域においては、サルフェ

ート吸蔵還元触媒に硫酸塩が蓄積され、サルフェート成分の吸蔵能が飽和すると排ガス中のサルフェート成分が排出されてしまうという問題があった。

【0006】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温域においてもサルフェート成分の排出を抑制することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明のサルフェートの還元方法の特徴は、酸化成分が被酸化成分より化学等量的に過剰な排ガス中のサルフェート成分を還元浄化するサルフェートの還元方法であって、排ガス中に還元剤を供給し、排ガスを遷移元素を主成分とする SO_x 接触還元触媒と接触させ少なくとも還元剤を部分酸化して部分酸化炭化水素とするとともに、部分酸化炭化水素により排ガス中のサルフェート成分を還元浄化することにある。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明にいうサルフェート成分とは、排ガス中の SO_2 の酸化により生成した SO_3 イオン、 SO_4 イオン及びこれらのイオンの塩をいう。酸化成分が被酸化成分より化学等量的に過剰な排ガスとしては、ディーゼルエンジンあるいはリーンバーンエンジンからの排ガスが例示される。

【0009】 本発明のサルフェートの還元方法では、先ず酸化成分が被酸化成分より化学等量的に過剰な排ガス中に還元剤が供給される。この還元剤としては、石油留分の高沸点炭化水素を含む軽油あるいは灯油などの炭化水素が例示されるが、ディーゼル排ガスの場合には、燃料である軽油を利用することが簡便で好ましい。排ガス中に還元剤を供給するには、超音波発振器又はグロー加熱などにより還元剤を微粒子化又はガス化して供給するのが望ましい。これにより還元剤の昇温が速やかに行われ、かつ SO_x 接触還元触媒との接触面積が大きくなるので、部分酸化反応が一層円滑に進行する。なお蓄圧式燃料噴射装置を有するエンジンシステムの場合には、多段噴射によりシリンダ内に主噴射とは別に還元剤を噴射供給することもできる。

【0010】 また還元剤の供給量は、排ガス中に含まれる SO_x の量に応じて適正に決めることができる。例えば炭化水素濃度としてメタン換算で排ガス中の SO_x のモル濃度の20倍量の濃度となるように還元剤を供給すれば、 SO_x を十分に還元することができる。本発明では、遷移元素を主成分とする SO_x 接触還元触媒と還元剤とが接触する。排ガス温度が所定温度以上（例えば 180°C 以上）であれば、これにより少なくとも還元剤が部分酸化されて改質され、酸、ケトン、アルデヒドなどの部分酸化炭化水素となる。また、排ガス中に本来含まれる炭化水素成分が部分酸化されて部分酸化炭化水素が生成する場合も多い。この部分酸化炭化水素はきわめて反応活性が高く、排ガス中のサルフェート成分と反応してサルフェ

ト成分を選択的に還元する。また改質により一酸化炭素が副成する場合も多く、一酸化炭素も強力な還元剤として作用する。これによりサルフェート成分は効率よく還元され、 SO_2 となって排出されるので、サルフェート成分が粒子状物質となって排出されるのが抑制される。

【0011】また排ガス温度が低い場合には、排ガス中のサルフェート成分は遷移元素と反応することにより硫酸塩となり、 SO_x 接触還元触媒に吸蔵される。そして排ガス温度が上昇するに伴って吸蔵されていた硫酸塩が放出され、それが SO_x 接触還元触媒上で部分酸化炭化水素と接触することにより還元されて SO_2 となって排出される。したがって、低温域においても粒子状物質の排出が抑制される。

【0012】 SO_x 接触還元触媒は、還元剤を部分酸化可能なものであり、遷移元素を主成分としている。遷移元素としては鉄 (Fe)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、バナジウム (V)、セリウム (Ce)、金 (Au) などが例示され、これらから選ばれる金属又はその金属の酸化物、あるいはこれらから選ばれる金属を含む複合酸化物を用いることができる。遷移元素を含む複合酸化物としては、 CuAl_2O_4 、 AgAlO_2 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 などを用いることが好ましい。これらの複合酸化物を用いることにより、還元剤を部分酸化して SO_x と反応しやすい含酸素化合物を生成しやすいという効果が得られる。

【0013】この遷移元素を、例えば多孔質担体に担持することで SO_x 接触還元触媒とすることができる。その担持量は、金属換算で 0.5~30重量%の範囲とするのが好ましい。担持量が 0.5重量%未満では、部分酸化炭化水素の生成量が少なくなってサルフェート成分の還元量が不足する。また担持量が 30重量%を超えると、酸化反応が進みすぎて CO_2 及び H_2O などサルフェート成分の還元能のない物質が多く生成し、部分酸化炭化水素が少なくなってサルフェート成分の還元量が不足する。

【0014】遷移元素を担持する多孔質担体としては、例えばアルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア及びこれらの複合酸化物、あるいはゼオライトから選択される少なくとも一種を用いることができる。中でも、石油留分の高沸点炭化水素の接触分解などに固体酸として用いられるゼオライトやシリカーアルミナ複合酸化物が好ましい。そして公知の含浸法、共沈法などにより遷移元素を担持することができる。

【0015】多孔質担体に遷移元素を担持した SO_x 接触還元触媒の形状としては、ペレット形状、ハニカム形状など特に制限されない、ハニカム形状とした場合には、コーディエライト又はメタルなどの耐熱性材料から形成されたハニカム形状の基体に多孔質担体粉末からなるコート層を形成し、そのコート層に上記遷移元素を担持することができる。また遷移元素が予め担持された多孔質

担体粉末からコート層を形成してもよい。

【0016】 SO_x 接触還元触媒は、排ガス流路に単独に配置して用いることができる。あるいは排ガス流路の上流側に、多孔質担体に白金 (Pt) などを担持した酸化触媒あるいは NO_x 接触還元触媒を配置し、その下流側に SO_x 接触還元触媒を配置したタンデム型触媒装置とすることも好ましい。このようなタンデム配置とすることにより、排ガス中の炭化水素あるいは NO_x と、サルフェート成分とを同時に浄化することが可能となる。

【0017】なお、排ガスの低温域では還元剤の部分酸化反応が進行しにくく、 SO_x 接触還元触媒によるサルフェート成分の還元能も低いいため、炭化水素の排出量が多くなる場合がある。しかし上記のように SO_x 接触還元触媒の上流側に酸化触媒又は NO_x 接触還元触媒を配置すれば、排ガス中の炭化水素が酸化浄化されやすくなり、炭化水素の排出を抑制することが可能となる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

< SO_x 接触還元触媒の調製 > 市販のゼオライト粉末、蒸留水及びシリカゾル (シリカ含有量10重量%) を混合してスラリーを調製した。このスラリーに、直径30mm、長さ50mmの円柱状のコーディエライト製ハニカム担体を浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、200℃で1時間乾燥し 500℃で3時間焼成してゼオライトコート層を形成した。ゼオライトコート層は、ハニカム担体1リットル当たり 180gの量で形成された。

【0019】続いて、ゼオライトコート層をもつハニカム担体に、所定濃度の硝酸第二鉄水溶液の所定量を含浸させ、120℃で1時間乾燥後 450℃で2時間焼成して、金属鉄換算で5重量%の鉄をゼオライトコート層に担持した。

< NO_x 接触還元触媒の調製 > 市販のシリカ粉末と蒸留水及びシリカゾル (シリカ含有量10重量%) を混合してスラリーを調製した。このスラリーに、直径30mm、長さ50mmの円柱状のコーディエライト製ハニカム担体を浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、200℃で1時間乾燥し 500℃で3時間焼成してシリカコート層を形成した。シリカコート層は、ハニカム担体1リットル当たり 150gの量で形成された。

【0020】続いて、シリカコート層をもつハニカム担体に、所定濃度のアンミン白金ハイドロオキサイド水溶液の所定量を含浸させ、120℃で1時間乾燥後 350℃で2時間焼成して、ハニカム担体1リットル当たり2gのPtを担持した。

< 試験 > 石英ガラス管を用意し、上記の NO_x 接触還元触媒と SO_x 接触還元触媒をこの順で直列に装填した。そして表1に示すモデルガスを、入りガス温度 400℃、流量 毎分10リットルの条件で、 NO_x 接触還元触媒が上流側、

SO_x接触還元触媒が下流側となるように流し、SO_x接触還元触媒からの出ガス中の粒子状物質の量を粉塵計で連続的に測定し、測定値が安定した時の1分間当たりの粒

子数を求めた。結果を表2に示す。

【0021】

【表1】

モデルガス組成	O ₂	H ₂ O	ヘキサデカン	SO _x	N ₂
濃度	10%	10%	3000ppmC	70 ppm	残部

(実施例2) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸銅水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。銅の担持量は、金属銅換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0022】(実施例3) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸マンガン水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。マンガンの担持量は、金属マンガン換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0023】(実施例4) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸コバルト水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。コバルトの担持量は、金属コバルト換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0024】(実施例5) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸モリブデン水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。モリブデンの担持量は、金属モリブデン換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0025】(実施例6) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸金水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。金の担持量は、金属金換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0026】(実施例7) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸クロム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。クロムの担持量は、金属クロム換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0027】(実施例8) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに

硝酸ニッケル水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。ニッケルの担持量は、金属ニッケル換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0028】(実施例9) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸タングステン水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。タングステンの担持量は、金属タングステン換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0029】(実施例10) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸バナジウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。バナジウムの担持量は、金属バナジウム換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0030】(実施例11) 硝酸第二鉄水溶液の代わりに硝酸セリウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。セリウムの担持量は、金属セリウム換算でゼオライトコート層に5重量%である。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0031】(実施例12) 鉄の担持量を金属鉄換算でゼオライトコート層に0.5重量%としたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0032】(実施例13) 鉄の担持量を金属鉄換算でゼオライトコート層に20重量%としたこと以外は実施例1と同様にしてSO_x接触還元触媒を調製した。そして実施例1と同じNO_x接触還元触媒を用い、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0033】(実施例14) 実施例1と同様のSO_x接触還元触媒とNO_x接触還元触媒を用い、SO_x接触還元触媒のみを切断して長さ25mmとしたものを石英ガラス管内

に装填したこと以外は実施例1と同様にして、1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0034】(実施例15) 実施例1と同様の SO_x 接触還元触媒と NO_x 接触還元触媒を用い、 SO_x 接触還元触媒のみを切断して長さ17mmとしたものを石英ガラス管内に装填したこと以外は実施例1と同様にして、1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

(比較例1) SO_x 接触還元触媒の代わりに、金属を全く

担持しないゼオライトコート層をもつハニカム担体を石英ガラス管内に装填したこと以外は、実施例1と同様に試験して1分間当たりの粒子数を求めた。結果を表2に示す。

【0035】(評価)

【0036】

【表2】

		SO _x 接触還元触媒			粒子状物質
		金属種	担持量 (重量%)	触媒長さ (mm)	排出量 (個/分)
実施例	1	Fe	5	50	150
	2	Cu	5	50	100
	3	Mn	5	50	300
	4	Co	5	50	200
	5	Mo	5	50	150
	6	Au	5	50	500
	7	Cr	5	50	550
	8	Ni	5	50	450
	9	W	5	50	600
	10	V	5	50	500
	11	Ce	5	50	450
	12	Fe	0.5	50	250
	13	Fe	20	50	200
	14	Fe	5	25	450
	15	Fe	5	17	650
比較例					
1		—	0	50	7300

【0037】表2より、各実施例は比較例1に比べて粒子状物質の排出量が著しく少ないことがわかる。排出される粒子状物質はサルフェート成分であるので、各実施例ではサルフェート成分の排出がきわめて抑制され、モデルガス中の SO_2 は 400℃の高温でもサルフェート成分とならずに排出されていることが明らかである。これは、遷移元素を担持した SO_x 接触還元触媒の存在に起因していることが明らかである。

【0038】また実施例1, 12, 13の比較より、鉄の担持量が少なすぎても多すぎてもサルフェート成分の排出量が比較的多くなっていることから、鉄の担持量には最適値があることがわかる。さらに実施例1, 14, 15の比較から、 SO_x 接触還元触媒の長さが長いほど、つまり遷移元素の絶対量が多いほど効果的であることもわかる。

【0039】(実施例16) 断面積約113cm²、長さ 150mm、容積 1.7リットルの楕円柱状のハニカム担体を用い

たこと以外は実施例1と同様にして、 SO_x 接触還元触媒を調製した。鉄の担持量は、金属鉄換算で5重量%である。また断面積約113cm²、長さ 150mm、容積 1.7リットルの楕円柱状のハニカム担体を用いたこと以外は実施例1と同様にして、 NO_x 接触還元触媒を調製した。Ptの担持量は、ハニカム担体1リットル当たり2gである。

【0040】次に図1に示すように、排気量 2.4リットルのディーゼルエンジン1の排ガス流路の上流側に、上記の NO_x 接触還元触媒2を長さ 100mmに切って配置し、その下流側に上記 SO_x 接触還元触媒触媒3を長さ50mmに切って配置した。 NO_x 接触還元触媒2の上流側には、軽油をグロー加熱しながら排ガス中に添加できる還元剤添加用ノズル4が設けられている。また排ガス流路には、 NO_x 接触還元触媒2の上流側の入りガス部と SO_x 接触還元触媒3の下流側の出ガス部との2ヶ所に、それぞれ分析機に連結された入りガス分析用連結管5及び出ガス分

析用連結管6が開口し、入りガス及び出ガス中の SO_2 濃度をそれぞれ測定可能となっている。

【0041】そしてディーゼルエンジン1を駆動し、排ガス中の炭化水素濃度が 1000ppmC となるように、還元剤添加用ノズル4からグロー加熱された軽油を添加した。そして排ガス温度を毎分20℃の速度で昇温させながら、入りガス分析用連結管5及び出ガス分析用連結管6から採取された入りガス及び出ガス中の SO_2 濃度をそれぞれ連続的に測定した。結果を図2に示す。

【0042】(比較例2) SO_x 接触還元触媒3の代わりに、金属を全く担持しないゼオライトコート層をもつハニカム担体をディーゼルエンジン1の排ガス流路の下流側に用いたこと以外は実施例16と同様にして、入りガス及び出ガス中の SO_2 濃度を測定した。結果を図3に示す。

【0043】(評価) 図2より実施例16においては、入りガス中の SO_2 濃度は昇温とともに増大している。一方、出ガス中の SO_2 濃度は、入りガス温度が約 200℃以下では出ガス中の SO_2 濃度とほぼ同一であり、約 200～約 380℃の範囲では入りガス中の SO_2 濃度より低い。これは、約 200℃までは入りガス中の SO_2 がそのまま排出され、約200～約 380℃の範囲では入りガス中の SO_2 がサルフェート成分となって触媒中に捕捉されたことを示している。

【0044】そして入りガス温度が 380℃を超えると、出ガス中の SO_2 濃度が急激に増大して入りガス中の SO_2 濃度を超える。これは、捕捉されていたサルフェート成分が SO_2 に還元されて放出されたことを示している。一方、図3より、比較例2では、出ガス中の SO_2 濃度は約 200℃までは実施例16と同様であるが、約 200℃以上では常に入りガス中の SO_2 濃度より低くなっている。つまり比較例2では、入りガス中の SO_2 は約 200℃以上でサルフェート成分として捕捉されるか、又は粒子状物質として排出されてしまい、 SO_2 への還元反応はほとんど生じていない。

【0045】(実施例17) 断面積約113cm²、長さ 150mm、容積 1.7リットルの楕円柱状のハニカム担体を用いたこと以外は実施例1と同様にして、 SO_x 接触還元触媒を調製した。鉄の担持量は、金属鉄換算で5重量%である。また断面積約113cm²、長さ 150mm、容積 1.7リットルの楕円柱状のハニカム担体を用いたこと以外は実施例1と同様にして、 NO_x 接触還元触媒を調製した。Ptの担持量は、ハニカム担体1リットル当たり2gである。

【0046】次に図1に示すように、排気量 2.4リットルのディーゼルエンジン1の排ガス流路の上流側に、上記の NO_x 接触還元触媒2を長さ 100mmに切って配置し、その下流側に上記 SO_x 接触還元触媒触媒3を長さ50mmに切って配置した。実施例16と異なる点は、 SO_x 接触還元触媒触媒3の下流側で排気管をダブル方式のダイリューショントンネル(「DLT-0820W」堀場製作所(株)製)

に接続し、排ガス中の粒子状物質の排出量を測定可能としていることである。

【0047】そしてディーゼルエンジン1を駆動し、排ガス中の炭化水素濃度が 1000ppmC となるように、還元剤添加用ノズル4からグロー加熱された軽油を添加した。そして排ガス温度を毎分20℃の速度で 150℃から 450℃まで昇温させ、この温度範囲において排出された粒子状物質を、フィルタ(タイプ「TX40HI-20-WW」PALLFL EX PRODUCTS CORP製、サイズ70mm)で捕集した。次いでクリーンチャンバー(「CHAM-1000」堀場製作所(株)製)内に湿度50±0.2%、温度25±0.1℃で15時間静置し、その後その重量を測定した。結果を表3に示す。

【0048】(比較例3) SO_x 接触還元触媒3の代わりに、金属を全く担持しないゼオライトコート層をもつハニカム担体をディーゼルエンジン1の排ガス流路の下流側に用いたこと以外は実施例17と同様にして、粒子状物質の排出量を測定した。結果を表3に示す。

【0049】(評価)

【0050】

【表3】

	粒子状物質排出量 (g)
実施例17	0.07
比較例3	0.68

表3の結果から、150～450℃の全温度範囲における粒子状物質の排出量は、実施例17の方が比較例3より著しく少なくなっていることがわかる。これは、遷移元素を担持した SO_x 接触還元触媒の存在に起因していることが明らかである。

【0051】

【発明の効果】すなわち本発明のサルフェートの還元方法によれば、排ガス中に含まれる、あるいは触媒上で生成したサルフェート成分を効率よく SO_2 に還元することができる。したがって粒子状物質の排出量が低減され、大気汚染を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に用いた触媒装置の構成を示す説明図である。

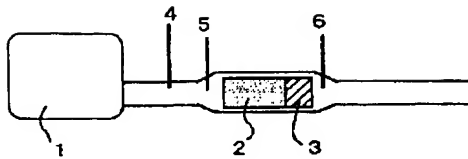
【図2】実施例16における入りガス温度と SO_2 濃度との関係を示すグラフである。

【図3】比較例2における入りガス温度と SO_2 濃度との関係を示すグラフである。

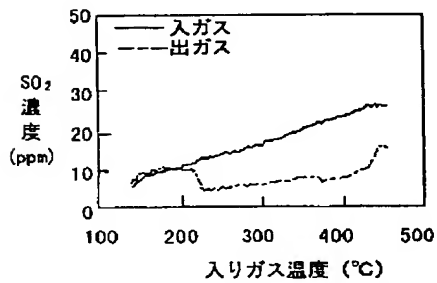
【符号の説明】

- 1：ディーゼルエンジン
- 2： NO_x 接触還元触媒
- 3： SO_x 接触還元触媒
- 4：還元剤添加用ノズル
- 5：連結管

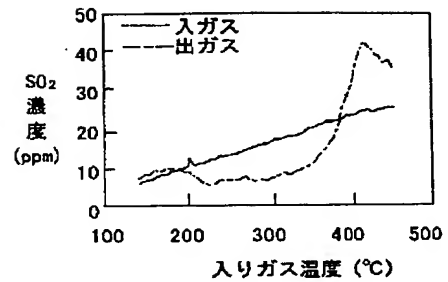
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 新庄 博文
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 鈴木 賢一郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 榊原 雄二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3G091 AA12 AA18 AB02 AB04 AB05
BA02 BA03 BA14 BA15 CA18
CB02 CB03 FA02 FA04 FB02
FB10 FC07 GA01 GA06 GB01X
GB06W GB09X GB10X GB17X
HA08 HA10
4D048 AA02 AA06 AB02 AB07 AC09
BA03Y BA06X BA07Y BA08Y
BA11X BA13Y BA19X BA23X
BA25X BA26X BA27X BA28X
BA30X BA34X BA36X BA37X
BA38X BA39X BA41X BA42Y
BB01 BB02 CA01 CC32 CC47
DA01 DA02 DA03 DA08 DA09

